

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-300211

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

B01J 29/76
B01D 53/94

(21)Application number : 10-114784

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1998

(72)Inventor : AKAMA HIROSHI
KAMIKUBO MASANORI
ITO JUNJI

(54) CATALYST FOR AND METHOD OF CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for and a method of cleaning exhaust gas in which NOx purification performance is enhanced in such even a low temperature region and a low HC/NOx ratio that sufficient cleaning capacity is not shown in the conventional catalyst and also deterioration of the catalyst is inhibited in even the hydrothermal conditions at high temperature.

SOLUTION: The catalyst for cleaning exhaust gas incorporates a first catalyst layer which contains at least one kind of component selected from a group consisting of platinum(Pt), palladium(Pd) and rhodium(Rh) and contains at least one kind of component selected from a group consisting of alkali metal, alkaline earth metals and rare earth metals, a second catalyst layer which contains β -zeolite containing copper(Cu) and/or cobalt(Co) component and a third catalyst layer which contains MFI zeolite containing copper and/or cobalt component. The second catalyst layer is provided on the first catalyst layer and the third catalyst layer is provided on the second catalyst layer. The catalyst for cleaning exhaust gas is suitable used for an internal combustion engine in which air fuel ratio of exhaust gas is ≥ 14.7 and concentration of oxygen is $\geq 5\%$ and HC/NOx ratio exceeds 0 and is ≤ 10 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-300211

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁸

B 0 1 J 29/76

B 0 1 D 53/94

識別記号

Z A B

F I

B 0 1 J 29/76

B 0 1 D 53/36

Z A B A

1 0 2 B

1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-114784

(22) 出願日 平成10年(1998)4月24日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 上久保 真紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 伊藤 淳二

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の触媒では十分な浄化能力を示すことができなかった低温度領域及び低HC/NO_x比においてもNO_x浄化性能を向上させることができ、かつ高温水熱条件下においても触媒劣化を抑制することができる排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒は、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)から成る群より選ばれた1種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分とを含む第1触媒層と、銅(Cu)及び/又はコバルト(Co)成分を含有するβゼオライトを含む第2触媒層と、銅及び/又はコバルト成分を含有するMF Iゼオライトを含む第3触媒層とを含み、第1触媒層の上に第2触媒層が、第2触媒層の上に第3触媒層が設けられている。また好適には、かかる排気ガス浄化用触媒を、排気ガスの空燃比が14.7以上、酸素濃度が5%以上で、かつHC/NO_x比が0を超えて10以下である内燃機関に用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)から成る群より選ばれた1種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分を含む第1触媒層と、銅(Cu)及び/又はコバルト(Co)成分を含有するβゼオライトを含む第2触媒層と、銅及び/又はコバルト成分を含有するMFIゼオライトを含む第3触媒層とを含み、第1触媒層の上に第2触媒層が、第2触媒層の上に第3触媒層が設けられていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 第1触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)、セリウム(Ce)であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 第1触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分の含有量は、排気ガス浄化用触媒1あたり0.1モルを超えて0.6モル以下の範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 第1触媒層には、更にβゼオライトが含有されることを特徴とする請求項1～3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 第2触媒層には、更にリン(P)が含有されることを特徴とする請求項1～4いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 第2触媒層には、更に鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)及び銀(Ag)から成る群より選ばれる1種以上の成分が含有されることを特徴とする請求項5記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 第1触媒層と第2触媒層との間に、更に耐火性無機化合物の層が設けられていることを特徴とする請求項1～6いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 耐火性無機化合物は、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、シリカーアルミナ($SiO_2-Al_2O_3$)、ゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項7記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、排気ガスの空燃比(A/F)が14.7以上、酸素濃度が5%以上で、かつ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率(=HC/NO_x比)が0を超えて10以下の内燃機関に用いることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法に関し、特に酸素を過剰に含む排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)を高効率で浄化する排気ガス浄化触媒及び排気ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の自動車エンジン排気ガスのように、酸化成分と還元成分がほぼ等しく含まれる排気ガスを浄化するための触媒としては、通常三元触媒が広く用いられている。これは、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属成分やセリア(Ce)成分等の各種金属成分を担持した活性アルミナを主成分とする触媒であり、排気ガス中の有害成分である炭化水素(HC)類、一酸化炭素(CO)及びNO_xを浄化することができる。

【0003】一方近年は、燃費向上、二酸化炭素の排出量削減の観点から、理論空燃比より高い空燃比でも運転することができるリーン・バーンエンジンが注目されている。このようなエンジンの排気ガス(以下、「リーン排気ガス」と称す)は、理論空燃比近傍で運転する従来エンジンの排気ガス(以下、「ストイキ排気ガス」と称す)に比較して、酸素含有率が高く、従来の三元触媒ではNO_xの浄化が不十分となる。そこで、リーン排気ガス中のNO_xを高効率で浄化できる新触媒が望まれている。

【0004】各種の金属成分をY型、L型、モルデナイト、MFIゼオライト等のゼオライトに担持したゼオライト系触媒は、リーン排気ガス中においてHC類の共存下、NO_xを比較的効率良く浄化できる能力を有している。かかる金属成分としては、銅(Cu)、コバルト(Co)、銀(Ag)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)等の遷移金属成分や白金(Pt)等の貴金属成分も有効であることが認められているが、特にCuを担持したCu-ゼオライト系触媒が、高流速ガス条件下でも比較的優れたNO_x浄化性能を示すため、自動車のような小型移動発生源や定置型の自家発電用エンジン等の排気ガス浄化への適用に期待が掛けられている。

【0005】しかし、金属成分を担持したゼオライト系触媒には以下の問題点があった。即ち、従来のゼオライト系触媒は、NO_xを比較的効率良く浄化できる温度範囲が狭く、特に150℃～300℃の比較的低い温度領域では充分なNO_x浄化能力が得られず、また、排気ガス中にHC類が比較的少ない条件下、特に、NO_xとHC類が反応してNO_xを窒素に転化するのに必要なHC類量とNO_x量との比率(HC/NO_x比)が5～6以下となる条件下では、NO_x浄化能力が急激に低下してしまう。一方、水蒸気を含む高温(600℃以上)の条件(水熱条件)下では、極めて触媒劣化が大きいという根本的な問題点があるため、リーン・バーン自動車から

の排気ガス浄化用触媒としては実用化に至っていないのが現状である。

【0006】従って、上記低温領域での NO_x 浄化能力を向上させるため、例えばCu-ゼオライト系触媒層の下層に貴金属触媒層を設けることにより、貴金属触媒層での反応熱を利用し、より低温から上層のCu-ゼオライト系触媒を作用させることが提案されている（特開平1-127044号、特開平5-68888号）。

【0007】しかし、この場合には、下層の貴金属触媒層における酸化反応熱のために、触媒劣化が大きくなり、さらには、貴金属触媒層の強い酸化活性のためにHCが優先的に酸化消費されるので、 NO_x 浄化率の低下を招き、この影響は、Cu-ゼオライト系触媒層に貴金属成分を共存させる場合（特開平1-31074号、特開平5-168939号）には特に大きく発現する。

【0008】また、Pt系触媒を用いた場合には、200～250℃の比較的低温域でも NO_x を転化することができるが、 N_2 への転化のみでなく、 N_2O の生成も無視できず、環境への悪影響から、使用が困難な状況にある。

【0009】従って、Cu-ゼオライト系触媒やPt系触媒等の従来の触媒においては、HC/ NO_x 比が低い排気ガス条件では、 NO_x 浄化性能が不十分となり、そのため、還元剤となるHC類、アルコール類等を触媒入り口に二次的に供給する浄化方法も提案されている。

【0010】しかし、この場合、還元剤のタンクを車載したり、燃料を還元剤に直接利用しなければならず、前者の場合にはタンクの搭載場所や重量増の問題点、後者の場合にはエンジンの燃費が犠牲になるという問題点が生ずる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～8記載の発明の目的は、従来の触媒では十分な浄化能力を示すことができなかった低温領域及び低HC/ NO_x 比においても NO_x 浄化性能を向上させることができ、かつ高温水熱条件下においても触媒劣化を抑制することができる排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【0012】また請求項9記載の説明の目的は、本発明の排気ガス浄化用触媒のその NO_x 浄化作用が特に有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の浄化方法を提供するにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)から成る群より選ばれた1種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分を含む第1触媒層と、銅(Cu)及び/又はコバルト(Co)成分を含有するβゼオライトを含む第2触媒層と、銅及び/又はコバルト成分を含有するMF Iゼオライトを含む第3

触媒層とを含み、第1触媒層の上に第2触媒層が、第2触媒層の上に第3触媒層が設けられていることを特徴とする。

【0014】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒において、第1触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)、セリウム(Ce)であることを特徴とする。

【0015】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒において、第1触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分の含有量が、排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1モルを超えて0.6モル以下の範囲であることを特徴とする。

【0016】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒において、第1触媒層には、更にβゼオライトが含有されることを特徴とする。

【0017】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～4いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層には、更にリン(P)が含有されることを特徴とする。

【0018】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層には、更に鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)及び銀(Ag)から成る群より選ばれた1種以上の成分が含有されることを特徴とする。

【0019】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～6いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、第1触媒層と第2触媒層との間に、更に耐火性無機化合物の層が設けられていることを特徴とする。

【0020】請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項7記載の排気ガス浄化用触媒において、耐火性無機化合物は、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、シリカーアルミナ($\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$)、ゼオライトから成る群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする。

【0021】請求項9記載の排気ガス浄化方法は、請求項1～8のいずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、排気ガスの空燃比(A/F)が14.7以上、酸素濃度が5%以上で、かつ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率(=HC/ NO_x 比)が0を超えて10以下の内燃機関に用いることを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒は、3層構造から成り、最下層となる第1触媒層は、Pt、

10

20

30

40

50

Pd及びRhから成る群より選ばれた1種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分とを含む。

【0023】前記Pt、Pd及びRhから成る群より選ばれる1種以上の貴金属成分は、例えばPtとRh、PdとRh、Pdのみ等の種々の組み合わせが可能である。第1触媒層中にかかる貴金属成分を含有させることにより、酸化力を与え、リーン雰囲気中で余分な還元ガス成分を除去することにより、NO_x 吸収作用を促進することができる。

【0024】当該貴金属の含有量は、NO_x 吸収能と三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から、排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1~10gが好ましい。

【0025】また上記第1触媒層中には、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属成分を排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1モルを超えて0.6モル以下の範囲で含有することが好ましい。カルカリ金属としてはカリウム、リチウム、ナトリウムが、特にナトリウムが、アルカリ土類金属としてはバリウムストロンチウム、カルシウム、マグネシウムが、希土類金属としては、Y、La、Cs、Ce、Pr、Nd、Pm、Smが、特にCs、Ceを用いることが好適である。

【0026】その量は排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1モル以下だとNO_x 吸収量が不十分となり、0.6モルを超えると上記貴金属の効果が打ち消されるため、0.1モルを超えて0.6モル以下であることが好ましい。

【0027】かかる第1触媒層は、貴金属成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分とを共存させることにより、NO_x を酸化してより反応性の高いNO_x 種に転換する機能と、NO_x を吸着する機能とを有し、後述する第2触媒層及び第3触媒層のNO_x 還元材の低温活性を促進させる。

【0028】更に、好適には第1触媒層には、βゼオライトが含有される。βゼオライトを含有させることにより、HC種の部分酸化反応を進め、ゼオライトポア内でのHC種とNO_x との反応を促進し、高いNO_x 浄化率を実現する。

【0029】HCトラップ材としてのβゼオライトのシリカ/アルミナは、20~150であることが好ましく、シリカ/アルミナ比がこの範囲より小さいとゼオライトの骨格が不安定になり、一方シリカ/アルミナ比がこの範囲より大きいとHC類を保持する力が弱くなり、第2触媒層及び第3触媒層中のNO_x 還元材が作動開始する温度までHC類を蓄えることができなくなる。

【0030】そのコート量は、排気ガス浄化用触媒1L

あたり20~100gが、性能面と背圧面とのバランスの点から好ましい。

【0031】このように、第1触媒層中にβゼオライトを含むことにより、排気ガスが低温領域にある時にHC類を効率よくトラップし、NO_x 還元材が作動する温度域になるとHC類を供給してNO_x の還元を促進することができる。

【0032】本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記第1触媒層の上に、Cu及び/又はCo成分を含有するβゼオライトを含む第2触媒層を有する。

【0033】第2触媒層には、比較的大きなマイクロポアを有する点が特徴であるβゼオライトに、Cu成分及び/又はCo成分を担持した触媒を主成分として配しており、排気ガス温度が低い時にはここに比較的大きなHC類を効率よくトラップするとともに、排気ガス温度が上昇した場合には、このマイクロポア内で一気にNO_x とHCとの反応を促進する。

【0034】更に本発明の排気ガス浄化用触媒は前記第2触媒層の上に、Cu及び/又はCo成分を含有するMFIゼオライトを含む第3触媒層を有する。

【0035】このように、第3触媒層には、Cu成分及び/又はCo成分を含有するMFIゼオライトを主成分とする触媒を配しており、ここでC5以下の比較的小さいHCとNO_x との反応を進める。

【0036】Cu及び/又はCo成分を含有するゼオライトを含む触媒層を、Cu及び/又はCo成分を含有するβゼオライトを含む第2触媒層と、Cu及び/又はCo成分を含有するMFIゼオライトを含む第3触媒層とに分離することにより、それぞれの細孔径サイズと合致したHC類を有効に使い分けことができ、効率良くNO_x の還元浄化ができるようになる。

【0037】また、Cu及び/又はCo成分を含有するβゼオライト及びMFIゼオライトのシリカ/アルミナ比は20~80が好ましく、シリカ/アルミナ比がこの範囲より小さいとゼオライト骨格が不安定になると同時にイオン交換で担持される成分(Cu及び/又はCo)の量が過剰となり、分散性が低下して活性点1点あたりの活性が急激に低下するとともに、活性点同士の凝集が起こりやすく、いわゆるシンタリングによる劣化が進みやすくなり、一方シリカ/アルミナ比がこの範囲より大きいと活性点の数が少なすぎて十分な活性が得られない。

【0038】担持されるCu及び/又はCo成分は、リーン排気ガス中のNO_x 浄化機能を有する。その担持量は、水分を除去した状態のゼオライトに対して1~15重量%の範囲で各々、第2触媒層及び第3触媒層に含有されることが好ましい。この範囲内であると、熱によるシンタリングもおこりにくいからである。

【0039】かかる第2触媒層及び第3触媒層の各々のコート量は、排気ガス浄化用触媒1Lあたり120~3

10

20

30

40

50

00gが好ましい。各触媒層のコート量がこの範囲より少ないと高SV下での活性が不十分となり、逆にこの範囲より多すぎると、第1層への反応分子の拡散を妨げたり、圧力損失が大きくなるなどの悪影響が生じる。

【0040】かかる第2層及び第3層は、排気ガスが低温度領域にある時にHC類を効率よくトラップし、NO_x還元材が作動する温度域になるとHC類を放出してNO_xの還元を促進する。特に、細孔径の異なるゼオライトを層状に組合せることにより、HC類をNO_x還元により効率的に使用することが可能になる。

【0041】また、好適には、上記第2触媒層は更にリン(P)成分を含有する。第2触媒層中にリンを含有させることにより、HC種の有効利用率が向上し、高いNO_x浄化を実現できる。即ち、HC種の部分酸化反応を促進して、ゼオライトポア内でNO_xと反応し易いHC種を生成することにより、高いNO_x浄化率を実現する。

【0042】更に好適には、上記リン成分を含有した第2触媒層は、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)及び銀(Ag)から成る群より選ばれる少なくとも1種の成分を含有する。リンを含有する第2触媒層中に、かかる成分を含有させることにより、前記したHC種の有効利用率を高め、NO_x浄化率をさらに向上させることができる。

【0043】本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記3層を含み、その組み合わせ方は、NO_x還元を含む第3触媒層を最表面に、更にNO_x還元を含む第2触媒層を中間に、そして貴金属成分を含む第1触媒層を最下層に配置する。このような触媒層の配置とすることにより、第1層でHCを還元剤として働きやすい形に活性化し、第2層及び第3層で活性化されたHCとNO_xを効率よく反応させる。

【0044】本発明の排気ガス浄化用触媒は、好適には、前記第1触媒層と前記第2触媒層との間に、隔離層としての耐火性無機化合物の層が設けられる。耐火性無機化合物としては、高温に曝されても比較的高い比表面積を保持する多孔性の材料が好ましく、例えばアルミナ(Al₂O₃)、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、ジルコニア(ZrO₂)、シリカーアルミナ(SiO₂-Al₂O₃)及びゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。かかる耐火性無機化合物を触媒中に含有させることにより、第1触媒層や第2触媒層及び第3触媒層中の活性成分の熱的安定性を向上させ、高い耐久性を実現することができる。

【0045】即ち第1触媒層である貴金属含有触媒層と、第2触媒層であるNO_x還元材層とが直接接触すると活性成分同士の反応が生じ、触媒劣化の面で必ずしも好ましくない場合があるため、かかる耐火性無機化合物層は隔離層としての機能を有する。

【0046】その量は、排気ガス浄化用触媒1Lあたり20~100gが、隔離層として少なすぎず好ましい。100gを超えると、第1触媒層へのガスの拡散がされにくくなる。

【0047】本発明で用いる各種ゼオライトは、水熱処理、再合成等によって結晶性を高めることより安定化し、耐熱性、耐久性の高い触媒が得られるので、水熱処理や再合成等を行って用いることが好ましい。

【0048】本発明に用いる触媒調整用金属原料化合物としては、無機酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、ハロゲン化物、酸化物、ナトリウム塩及びアンミン錯化合物等を組み合わせて使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。貴金属の担持法としては特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法、イオン交換法等の種々の方法を用いることができる。特にゼオライトへの担持には、金属の分散性確保の点からイオン交換法が好ましい。

【0049】イオン交換法、含浸法による場合、金属原料は溶液で用いることが多いため、その溶液に酸あるいは塩基を添加して、pHを調節することもできる。pHを調節することにより、更に、金属の担持状態も制御でき、耐熱性を確保できる。

【0050】このようにして得られる本発明に用いる触媒を各々粉砕してスラリーとし、触媒担体にコートして、400~900℃の温度で焼成することにより、本発明の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0051】本発明の排気ガス浄化用触媒は、ハニカム形状で用いることが好ましく、この場合触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が挙げられ、該担体にゼオライト系触媒を塗布して用いる。

【0052】この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用するが好ましく、このハニカム材料としては、一般に例えばセラミック等のコーゼライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため、振動がありかつ限られた空間内で多量の排気ガスを処理することが要求される自動車用触媒等として用いるのに好適である。

【0053】本発明の排気ガス浄化用触媒は、その使用条件を特に限定されないが、高効率の浄化性能を発現させるために、特に、空燃比(A/F)が14.7以上のリーン条件で運転される内燃機関の排気系に本発明の排気ガス浄化用触媒を設置し、酸素濃度が5%以上で、か

つ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率

($=\text{HC}/\text{NO}_x$ 比) が0を超えて10以下の排気ガスを流通、接触させることが好ましい。これは、酸素濃度が低く、炭化水素量が多すぎると、触媒表面上へのコーキングが起りやすく、触媒劣化が促進されるからであり、従って、前記排気ガス条件の範囲で使用するにより触媒が長時間の使用にも十分に耐えられ、高い浄化性能を維持できるのである。

【0054】

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例によりさらに詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0055】【実施例1】

(1) 第1触媒層の形成

ジニトロジアンミン白金水溶液中に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約50のH型 β ゼオライト粉末を添加して良く攪拌した後、乾燥器中120℃で8時間乾燥し、次いで空気気流中500℃で2時間焼成し、Ptが約1.0重量%担持されたPt- β ゼオライト粉末を得た。この触媒粉末にアルミナゾル及び水を磁性ボールミルポット中で加え、約20分間混合・粉碎して、Pt-活性アルミナのスラリーを得た。アルミナゾルの添加量は8重量%とした。このようにして得られたスラリーを、1平方インチ断面当たり約400個の流路を持つコージュライト質ハニカム担体1.0Lに塗布し、150℃で熱風乾燥した後、500℃で1時間焼成して、コート量約30g/Lのハニカム触媒を得た。

【0056】該ハニカム触媒を、酢酸カルシウム、酢酸バリウム及び硝酸ランタンを含む混合水溶液に浸漬した後、120℃で乾燥し、次いで500℃で1時間焼成して、Ca、Ba及びLaを、得られた上記ハニカム触媒中それぞれ0.1モル、0.2モル及び0.1モル含有した第1触媒層をコートしたハニカム触媒A1を得た。

【0057】(2) 第2触媒層の形成

濃度0.15M/Lの酢酸銅水溶液中に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約40のNa型 β ゼオライトの粉末を添加して良く攪拌し、次いで濾過することにより固液を分離した。上記攪拌・濾過操作を3回繰り返すことにより、Cuをイオン交換担持した β ゼオライト触媒ケーキを得た。この触媒ケーキを乾燥器中、120℃で24時間以上乾燥し、次いで電気炉を用い、大気雰囲気下600℃で4時間焼成することにより、Cuを3.1重量%担持したCu- β ゼオライト触媒粉末を得た。

【0058】得られた触媒粉末をピロリン酸銅の塩基性水溶液に含浸し、蒸発乾固した後、500℃で1時間焼成し、リン酸銅を6重量%担持した。かかる触媒粉末をシリカゾル及び水と混合し、磁性ボールミルポット中で20分間粉碎してスラリーとした。この時のシリカの添加量は SiO_2 として全固形分に対して8重量%とし

た。このようにして得られたスラリーを上記(1)で得られたハニカム触媒A1にコーティングし、150℃の熱風乾燥に続き、次いで空気気流中450℃で1時間焼成することにより、コート量約80g/Lの第2触媒層を有するハニカム触媒A2を得た。

【0059】(3) 第3触媒層の形成

濃度0.17M/Lの硝酸銅及び硝酸コバルト混合水溶液($\text{Cu}:\text{Co}=8:2$)中に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約35の NH_4 型MFIゼオライトの粉末を添加して良く攪拌し、次いで濾過することにより固液を分離した。上記攪拌・濾過操作を3回繰り返すことにより、Cu及びCoをイオン交換担持したMFIゼオライト触媒ケーキを得た。この触媒ケーキを乾燥器中、120℃で24時間以上乾燥し、次いで電気炉を用い、大気雰囲気下600℃で4時間焼成することにより、Cuを3.9重量%、Coを0.8重量%担持したCu-Co-MFIゼオライト触媒粉末を得た。

【0060】かかる触媒粉末をアルミナゾル及び水と混合し、磁性ボールミルポット中で20分間粉碎してスラリーとした。この時のアルミナゾルの添加量は Al_2O_3 として全固形分に対して6重量%とした。このスラリーを上記ハニカム触媒A2にコーティングし、乾燥器中120℃で8時間乾燥し、次いで空気気流中450℃で1時間焼成することにより、三層構造の排気ガス浄化用触媒を得た。該第3触媒層のコート量は約150g/Lであった。

【0061】【実施例2】ハニカム触媒A1を得た後、該ハニカム触媒A1をチタニアゾル水溶液に含浸し、乾燥後、450℃で1時間焼成して、ハニカム触媒A1上にチタニア層(コート量、約20g/L)を形成した以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0062】【実施例3】第1触媒層中のPt(1.0重量%)をPd-Rh(1:2重量%-0.2重量%)に代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0063】【実施例4】第1触媒層中のCa1.0モル、Ba0.2モル及びLa0.1モルを、Mg0.05モル、Ba0.13モル、K0.02モルに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0064】【実施例5】第1触媒層中のCa1.0モル、Ba0.2モル及びLa0.1モルを、Ba0.2モル、Sr0.05モル、Cs0.04モル、Ce0.29モルに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0065】【実施例6】第1触媒層中のCa0.1モル、Ba0.2モル及びLa0.1モルを、La0.08モルに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0066】〔実施例7〕第1触媒層中のCaO、1モル、BaO、2モル及びLaO、1モルを、BaO、3モル、CsO、3モル、CeO、0.5モルに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0067】〔実施例8〕チタニアゾル水溶液の代わりにチタニアゾル／シリカゾルの1／2混合液を用いて、ハニカム触媒A1の上にチタニア－シリカの層（コート量約25g／L）を形成した以外は実施例2と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0068】〔実施例9〕第2触媒層の形成工程において、ピロリン酸銅の代わりにリン酸鉄を用い、Cu-βゼオライト触媒粉末にリン酸鉄を5重量%担持した以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0069】〔実施例10〕リン酸鉄の代わりにリン酸亜鉛を用い、Cu-βゼオライト触媒粉末にリン酸亜鉛を5重量%担持した以外は実施例9と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0070】〔実施例11〕リン酸鉄の代わりにリン酸スズを用い、Cu-βゼオライト触媒粉末にリン酸スズを6重量%担持した以外は実施例9と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0071】〔実施例12〕リン酸鉄の代わりにリン酸銀を用い、Cu-βゼオライト触媒粉末にリン酸銀を6重量%担持した以外は実施例9と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0072】〔比較例1〕実施例1と同様にして、第1触媒層を形成し、次いで、第2触媒層を以下のようにして形成した。

(1) Cu-βゼオライト触媒粉末の調製；濃度0.15Mの酢酸銅水溶液中にSiO₂／Al₂O₃モル比が約40のNa型βゼオライトの粉末を添加して良く攪拌し、次いで濾過することにより固液を分離した。上記の攪拌・濾過操作を3回繰り返すことにより、Cuをイオン交換担持したβゼオライト触媒のケーキを得た。この

ケーキを乾燥器中、120℃で24時間以上乾燥し、次いで電気炉を用い、大気雰囲気下600℃で4時間焼成することにより、Cuが3.1重量%担持されたCu-βゼオライト触媒粉末を得た。

【0073】(2) Cu-Co-MFIゼオライト触媒粉末の調製；濃度0.17Mの硝酸銅及び硝酸コバルト混合水溶液（Cu：Co＝8：2）中にSiO₂／Al₂O₃モル比が約35のNa型MFIゼオライトの粉末を添加して良く攪拌し、次いで濾過することにより固液を分離した。上記の攪拌・濾過操作を3回繰り返すことにより、Cu及びCoをイオン交換担持したMFIゼオライト触媒ケーキを得た。このケーキを乾燥器中、120℃で24時間以上乾燥し、次いで電気炉を用い、大気雰囲気下600℃で4時間焼成することにより、実施例1と同様にしてCuが3.9重量%、Coが0.8重量%担持されたCu-Co-MFI触媒粉末を得た。

【0074】(3) 第2触媒層の形成；上記(1)及び(2)の1：2（重量比）混合触媒粉末をシリカゾル及び水と混合し、磁性ボールミルポットで20分間粉碎してスラリーとした。この時のシリカゾルの添加量はSiO₂として全固形分に対して8重量%とした。このスラリーを上記第1触媒層が形成されたハニカム触媒体にコーティングし、乾燥器中120℃で8時間乾燥し、空気気流中450℃で1時間焼成して、2層構造の排気ガス浄化用触媒を得た。該第2触媒層のコート量は約230g／Lであった。

【0075】〔比較例2〕比較例1において、(1) Cu-βゼオライト触媒粉末を調製した後、該触媒粉末に実施例1と同様にしてリン酸銅の含浸担持を行った以外は同様にして、2層構造の排気ガス浄化用触媒を得た。該第2触媒層のコート量は約250g／Lであった。

【0076】上記実施例1～12及び比較例1～2で得られた排気ガス浄化用触媒の組成を表1に示す。

【0077】

【表1】

触 媒	触 媒 組 成		
	第1触媒層 (モル)	第2触媒層 (重量%)	第3触媒層 (重量%)
実施例1	Ca(0.1)-Ba(0.2)- La(0.1)/Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例2	Ca(0.1)-Ba(0.2)- La(0.1)/Pt(1.0)-βゼライト、 TiO ₂ 含浸	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例3	Ca(0.1)-Ba(0.2)- La(0.1)/Pd(1.2)-Rh(0.2)- βゼライト	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例4	Mg(0.05)-Ba(0.13)- K(0.02)/Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例5	Ba(0.2)-Sr(0.05)-Cs(0.04)- Ce(0.29)/Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例6	La(0.08)/Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例7	Ba(0.3)-Cs(0.3)-Ce(0.05)- Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例8	Ca(0.1)-Ba(0.2)- La(1.0)/Pt(1.0)-βゼライト、 TiO ₂ +SiO ₂ 含浸	ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例9	Ca(0.1)-Ba(0.2)-La(0.1)- Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸鉄 (5.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例10	Ca(0.1)-Ba(0.2)-La(0.1)- Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸亜鉛 (5.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例11	Ca(0.1)-Ba(0.2)-La(0.1)- Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸スズ (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
実施例12	Ca(0.1)-Ba(0.2)-La(0.1)- Pt(1.0)-βゼライト	ピロリン酸銀 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI
比較例1	Ca(0.1)-Ba(0.2)-La(0.1)- Pt(1.0)-βゼライト	—	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI +Cu(3.1)-βゼライト
比較例2	Ca(0.1)-Ba(0.2)-La(0.1)- Pt(1.0)-βゼライト	—	Cu(3.9)-Co(0.8)-MFI +ピロリン酸銅 (6.0)/Cu(3.1)-βゼライト

【0078】試験例

上記実施例1～12及び比較例1～2で得られた排気ガス浄化用触媒の触媒性能を以下に示す方法により評価した。

【0079】触媒性能試験例1

各排気ガス浄化用触媒を、4気筒2.5Lディーゼルエンジンが設置されたエンジンダイナモ装置の排気系に組み込み、触媒入口温度で600℃×50時間の急速耐久処理を行った。次いで、4気筒2.5Lディーゼルエンジンが設置されたエンジンダイナモ装置の排気系に、耐久処理を行った後の前記排気ガス浄化用触媒を組み込み、触媒入口温度を100℃～450℃まで昇温する時のNO_x 転化性能を測定した。前記100℃～500℃

$$\text{NO}_x \text{ 転化率 (\%)} = \frac{[\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度}] - [\text{触媒層出口NO}_x \text{ 濃度}]}{[\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度}]} \times 100$$

までの昇温速度を約60℃/分とし、排気ガス中の平均HC/NO_x 比を2.4、ガス空間速度を4000h⁻¹とした。

【0080】上記エンジンダイナモ装置は、エンジンマニホールドと触媒との間に設けたノズルから軽油を注入することにより、排気ガス中のHC/NO_x 比を変化させることができるものである。

【0081】NO_x 転化性能は、触媒入口NO_x 濃度と出口NO_x 濃度を、HORIBA製作所製MEXA-6000SHにより同時に測定し、以下の式により決定した。

【数1】

得られた触媒活性評価を表2に示す。

【0082】

【表2】

実施例および比較例になる触媒の排ガスNO_x浄化性能

触 媒	触媒入口温度400℃でのNO _x 浄化率(%)
実施例 1	22.5
実施例 2	24.7
実施例 3	24.1
実施例 4	22.6
実施例 5	23.3
実施例 6	18.8
実施例 7	20.2
実施例 8	23.7
実施例 9	23.8
実施例 10	22.9
実施例 11	24.0
実施例 12	24.4
比較例 1	15.5
比較例 2	13.4

20

【0083】実施例の触媒は比較例の触媒に比べて明らかにNO_x 浄化率が高く、実施例のものは、低温域でのHC類を効率良くトラップし、かつ昇温過程でHCを高効率で利用しているために、優れたNO_x 浄化効率を示すと考えられる。

【0084】

【発明の効果】請求項1～8いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒は、150℃以下の低温領域を含み、か

つ低いHC/NO_x 比条件下においても排気ガス浄化、特にNO_x の浄化が高効率で実施できるため、環境汚染が少なく、経済性（燃費）に優れた自動車を提供することができる。

【0085】また、請求項9記載の排気ガス浄化方法は、上記本発明の排気ガス浄化用触媒の、低温領域及び低HC/NO_x 比条件下においてもNO_x 浄化作用を、特に効率良く発現させることができる。

30

40

50

Partial translation of JP-A-11-300211

(54) Title of the Invention: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GASES
AND PROCESS FOR PURIFYING EXHAUST GASES

5 (43) Date of publication of application: November 2, 1999

(21) Application number: 10-114784

(22) Date of filing: April 24, 1998

(71) Applicant: Nissan Jidosya K.K.

(72) Inventor: Hiroshi AKAMA, Masanori KAMIKUBO, and Junji ITO

10

[claim 1] A catalyst for purifying exhaust gases, comprising a first catalyst layer containing at least one member selected from the group consisting of Pt, Pd, and Rh, and at least one member selected from the group consisting of an alkali metal, alkali earth
15 metal and rare earth metal; a second catalyst layer containing beta zeolite including Cu and/or Co; and a third catalyst layer containing MFI zeolite including Cu and/or Co; wherein the second catalyst layer is provided on the first catalyst layer, and the third catalyst layer is provided on the second catalyst layer.

20

[Claim 5] A catalyst according to any one of claims 1 to 4, wherein the second catalyst layer further contains P.

[0001]

25 [Technical field of the invention] The present invention relates to a catalyst for purifying exhaust gases and a process for purifying exhaust gases, and in particular it relates to a catalyst for purifying nitrogen oxides (NOx) at high ratio in exhaust gases containing excess oxygen and a process for purifying exhaust gases.

30

[0037] In addition, zeolite beta and MFI zeolite, containing Cu and/or Co, has a silica/alumina ratio of 20 to 80 preferably. If the ratio is less than this range, zeolite backbone will be unstable, at the same time an amount of the component to be deposited by means of ion exchange process (Cu and/or Co) will be over, thereby lowering dispersion property and thus rapidly lowering an activity per one active site, active sites will tend to gather, and the catalyst will tend to deteriorate owing to sintering. On the other hand, if the ratio is more than the range, number of active site will be too small, and full activity cannot be obtained.

[0038] The Cu and/or Co components to be deposited have an ability to purify NOx in lean exhaust gases. The amount thereof is in the range of 1 to 15% by weight based on the weight of zeolite in which water is omitted, and each component should be contained in the second and third catalyst layers preferably. This is because sintering does not tend to occur by heat treatment when the amount is within this range.

[0039] Coated amounts in the second and third catalyst layers respectively are preferably in the range of 120 to 300 g per liter of the catalyst. If each coated amount is less than this range, activity in high SV will be insufficient. On the other hand, if each coated amount is more than this range, diffusion of the reaction molecule to the first catalyst layer will be prevented, and pressure drop will be enlarged, this affecting worse effects.

[0057] (2) Formation of the second catalyst layer

Na type beta zeolite powder having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of about 40 was added in a 0.15M/L aqueous copper acetate solution

to stir. The stirred was filtrated to separate solid and liquid. By repeating the stirring and filtration procedure three times, beta zeolite catalyst cake was obtained in which Cu was deposited by means of ion exchange process. This catalyst cake was dried
5 at 120°C for over 24 hours in a drier, calcined in air at 600°C in a furnace for four hours to provide Cu-beta zeolite catalyst powder (Cu: 3.1% by weight).

[0058] The resultant catalyst powder was impregnated with an
10 alkaline copper pyrophosphate aqueous solution, evaporated to dryness, and calcined at 500°C for one hour to deposit copper phosphate thereon (6% by weight). Such catalyst powder, silica sol, and water were mixed, and milled in a ceramic ball mill pot for 20 min. to form slurry. At this case, the amount of silica
15 as SiO₂ was 8% by weight based on the total weight of the solid. The slurry was coated on a honeycomb catalyst support A1 obtained in the above (1), dried with a hot air of 150°C, and calcined in air current at 450°C for one hour to produce honeycomb catalyst A2 having a coat weight of about 80 g/L as the second catalyst
20 layer.

[0059] (3) Formation of the third catalyst layer

NH₄ type MFI zeolite powder having a SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of about 35 was added in a 0.17M/L aqueous copper nitrate and cobalt
25 nitrate mixed solution (Cu: Co = 8.2) to stir. The stirred was filtrated to separate solid and liquid. By repeating the above stirring and filtration procedure three times, MFI zeolite catalyst cake was obtained in which Cu and/or Co was ion exchanged to be deposited thereon. This catalyst cake was dried at 120°C for 24
30 hours in a drier, and calcined in air in a furnace at 600°C for

four hours to provide Cu-Co-MFI zeolite catalyst powder in which 3.9% by weight of Cu and 0.8% by weight of Co were deposited.

[0060] The resultant catalyst powder, alumina sol, and water were
5 mixed, and milled in a ceramic ball mill pot for 20 min. to form
slurry. The amount of the alumina sol as Al_2O_3 was 6% by weight
based on the total weight of the solid. This slurry was coated
on the above honeycomb catalyst A2. The coated honeycomb was dried
at 120°C for eight hours in a dryer, calcined in air current at
10 450°C for one hour to provide an exhaust gas purification catalyst
with three layers. The coated amount in the third layer was about
150 g/L.